



AUSLEGESCHRIFT 1 062 253

F 23371 IVb/12q

BEST AVAILABLE COPY

ANMELDETAG: 29. JUNI 1957

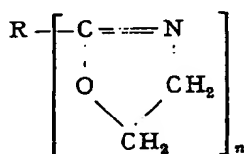
BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

30. JULI 1959

1

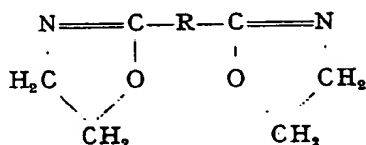
Es ist bekannt, daß der Oxazolinring gegenüber anorganischen Säuren unter bestimmten Bedingungen unbeständig ist, wobei Aufspaltung des Ringes an der Sauerstoffbrücke eintritt, die meist zu den in β -Stellung substituierten n-Alkylsäureamiden führt. So wird z. B. durch Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure das β -Oxäthylamid, mit äquimolaren Mengen Bromwasserstoff das β -Bromäthylamid gewonnen.

Es wurde nun gefunden, daß man eine Aufspaltung des Oxazolinringes unter Ausbildung von Äther- bzw. Thioäther- und Carbonsäureamidgruppen erreicht, wenn man Oxazolinverbindungen der Formel



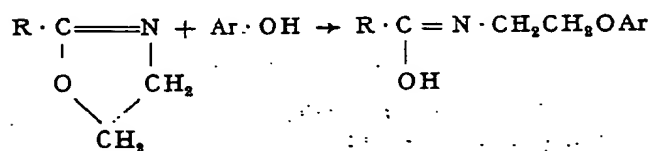
wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest, der auch substituiert sein kann, bedeutet und $n = 1$ oder 2 ist, mit Phenolen bzw. Thiophenolen unter Ausschluß von Wasser umsetzt.

Man erhält besonders wertvolle Verbindungen, wenn man Bisoxazolinylverbindungen der Formel



mit Diphenolen umsetzt.

Die Reaktion verläuft beispielsweise nach folgendem Schema:



Es werden also n-acylierte Aminoäther erhalten, die sich vom 1,2-Aminooxyäthan ableiten. Die Umsetzung

Verfahren zur Herstellung von äther- bzw. thioäther- und carbon- säureamidgruppenhaltigen Verbindungen

Anmelder:

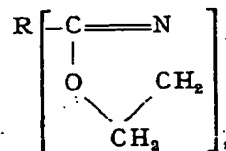
Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Alfred Jaeger, Frankfurt/M.-Unterliederbach,
ist als Erfinder genannt worden

2

stellt eine einfache Additionsreaktion dar, bei der keine Nebenprodukte entstehen und die sich durch Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen, die von den Umsetzungs-komponenten abhängen und die sich leicht ermitteln lassen, in geeigneter Weise regeln läßt.

Als Oxazolinverbindungen eignen sich in 2-Stellung durch einen organischen Rest substituierte Oxazoline der Formel



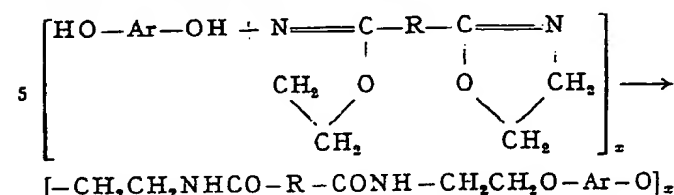
wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, der außerdem seinerseits substituiert sein kann, und $n = 1$ oder 2 ist. Es seien beispielsweise genannt: 2-Äthyl-oxazolin, 2-Cyclohexyl-oxazolin, 2-Cinnamyl-oxazolin, 2-Phenyl-oxazolin, 2-(4-Nitrophenyl)-oxazolin, 2-Furyl-oxazolin, 1,4-Bis-[oxazolinyl-(2)]-benzol, 2-Benzyl-oxazolin, 1,4-Bis-oxazolinyl-(2)-butan, 2-Naphthyl-oxazolin.

Als Phenole bzw. Thiophenole kommen alle aromatischen Oxy- bzw. Thioverbindungen in Betracht, die noch sauren

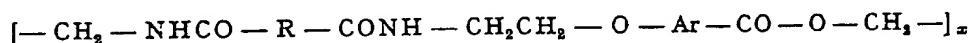
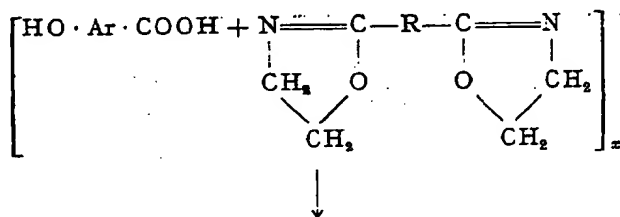
Charakter zeigen und sich in wasserfreiem Zustand zur Umsetzung bringen lassen. Im besonderen seien genannt: Phenol, Kresol, Xylenol, Naphthol, Thiophenol, Thio-kresol. Auch Polyphenole können verwendet werden, wie beispielsweise Oxyhydrochinon, Pyrogallol, Phloro-glucin. Vor allem sind Diphenole, wie Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin, 1,5-Dinaphthol, Dioxyanthra-cene für die Umsetzung geeignet. Ferner sind für die Umsetzung geeignet carboxylgruppenhaltige Phenole, wie z. B. Oxybenzoesäure.

Werden z. B. Diphenole mit Bis-oxazolinyilverbindungen umgesetzt, so gelangt man zu langkettigen Verbindungen, die in regelmäßiger und abwechselnder Reihenfolge die

Äther- und Carbonsäureamidgruppe im Molekül enthalten:



Bei Anwendung carboxylgruppenhaltiger Phenole, wie p-Oxy-benzoesäure, auf Bis-oxazolinverbindungen treten außerdem noch Carbonsäureestergruppen in das Molekül ein:



Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Produkte aus Mono-oxazolin sind Zwischenprodukte z. B. für Farbstoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel, während die Polyadditionsprodukte sich in mannigfaltiger Weise verformen lassen und wertvolle Rohstoffe zur Herstellung von Fasern und Folien darstellen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das Verfahren:

Beispiel 1

20,0 g 2-Phenyl-oxazolin und 25,5 g Phenol werden 7 Stunden unter Rückfluß auf 250°C Badtemperatur erhitzt. Der Kolbeninhalt wird im Vakuum destilliert und nach einem Phenolverlauf der β -Benzoylamino-äthylphenyläther vom Kp. $\pm 5^\circ\text{C}$ gewonnen. Aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln vom Fp. 98°C.

Beispiel 2

20,0 g 1,4-Bis-oxazolinylnbenzol und 35,0 g Phenol werden 7 Stunden unter Rückfluß auf 240 bis 250°C Badtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Phenolüberschuß mit 32%iger Natronlauge herausgelöst und der Rückstand aus viel Alkohol oder wenig Butanol umkristallisiert. Man erhält das N,N'-Di-(β -phenoxy-äthyl)-terephthalsäurediamid vom Fp. 197 bis 198°C.

Beispiel 3

50,0 g Phenyl-oxazolin und 18,6 g Hydrochinon werden 2 Stunden bei 240°C Badtemperatur verschmolzen. Das dabei entstehende 1,4-Di-(β -benzoylaminoäthoxy)-benzol wird mit Alkohol und Kohle aufgekocht, gereinigt und schließlich aus Eisessig oder Anisol umkristallisiert. Fp. 191°C.

Beispiel 4

21,6 g Bis-oxazolinylnbenzol und 11,0 g Hydrochinon werden nach gutem Mischen durch langsames Anheizen im Stickstoffstrom geschmolzen und 30 Minuten bei 240°C nachgerührt. Man erhält ein rasch erstarrendes Polyaddukt, das sich aus der Schmelze zu Fäden verarbeiten läßt.

Beispiel 5

297 g Phenyl-oxazolin und 138 g p-Oxybenzoesäure werden 90 Minuten unter Stickstoff bei 280°C verrührt.

Das nach dem Erkalten erstarrende Reaktionsgemisch wird aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält etwa 330 g des 4-(β -Benzoylamino-äthoxy)-benzoesäure-(β -benzoylaminoäthyl)-esters vom Fp. 185°C.

Beispiel 6

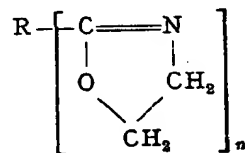
200 g 2-Phenyl-oxazolin und 300 g Thiophenol werden 7 Stunden unter Rückfluß bei 230 bis 240°C Badtemperatur erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird aus Alkohol umkristallisiert, und man erhält β -Benzoylamino-äthylphenylsulfid vom Fp. 100,5°C.

Beispiel 7

14,4 g β -Naphthol ($\frac{1}{10}$ Mol) und 25,4 g Butyl-oxazolin ($\frac{2}{10}$ Mol) werden 7 Stunden unter Rückflußkühlung, Rühren und Einleitung von Stickstoff auf 200°C Badtemperatur erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit wäßriger 5- bis 10%iger Natronlauge warm ausgerührt und der verbleibende unlösliche Rückstand mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Man erhält den β' -n-Pentanoyl-aminoäthyl- β -naphthyl-äther vom Fp. 105°C.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von äther- bzw. thio-äther- und carbonsäureamidgruppenhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxazolinverbindungen der Formel



wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeutet, der außerdem seinerseits substituiert sein kann, und $n = 1$ oder 2 ist, mit Phenolen und/oder Thiophenolen, vorzugsweise mit Diphenolen unter Ausschluß von Wasser umgesetzt.